

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Metallic reaction tube with catalytic coating the invention relates to a metallic reaction tube with catalytic coating preferred on the tubing inner wall, bank of tubes reactors with coated reaction tubes, a coating process as well as an use of the reaction tube or the bank of tubes reactor with the catalytic gaseous phase oxidation to the preparation of (Meth) acrolein and/or (Meth) acrylic acid.

A variety of chemical reactions in heterogeneous catalysis in reaction tubes are durchgeführt. The catalysts usually become as if volume-blaze to supported catalysts used and as bed into the reaction tubes introduced.

Filled reaction tubes are however adverse, in particular concerning the elevated pressure drop as well as the elevated dead weight. This usually makes a larger wall thickness required, with negative effects on the heat transfer. These disadvantages are overcome by application of a catalytic coating on the tubing inner walls.

In WHERE 97/25146 a catalytic acting coating is disclosed, which consists of a layer group with metallic basic body, for example the inside of a reaction tube, an adhesion promoter and a catalytic acting overlayer of in particular oxide-ceramic catalyst material. In order to avoid a chipping off of the catalytic acting overlayer during alternate temperature stress, it is compellingly necessary to apply on the metallic basic body first an adhesion promoter with essentially metallic composition.

From the DE-OS 21 18 871 it is known, the formation of byproducts with that

Preparation of carbonic acids or their anhydrides by gaseous phase-catalytic

Oxidation of aromatic or unsaturated aliphatic hydrocarbons in Presence of Vanadinpentoxid contained inertial catalysts in a bank of tubes reactor to reduce, as the inner wall of the tubes becomes at least partial with catalytic measures a coated, the titania, preferably in the mixture with Vanadinpentoxid, contains. The procedure products become obtained in large purity and high yields. The description does not contain references on a reduction of the hoist point temperatures in the tubes.

An industrial significant heterogeneous catalyzed reaction is the catalytic gaseous phase oxidation of C₁ - C₆-Alkanen, C₂-C₆Alkenen, C₁ - C₆ alkanols and/or alkene-al and/or preliminary stages of it to the preparation of (Meth) acrolein and/or (Meth) acrylic acid. These reactions run strong exothermic, why it is necessary due to a variety of possible parallelor Folgereaktionen for a selective conversion to steer the course of the reaction temperature. To the temperature control the reaction tubes of a heat distribution medium medium, for example are surrounded of a salt melt. Despite these Thermostatierung it comes along the catalyst pouring to the formation of so called hot stains ("hot spots"), with elevated temperature opposite the remaining catalyst pouring. This reduces on the one hand in this contact tubing section the life of the catalyst and impaired on the other hand the selectivity of the Acrolein Acrylsäurebildung.

Various countermeasures for the overcoming of the disadvantage mentioned become already recommended in the state of the art and are for example in DE-A-44 31,949 described. A proposal exists in the reduction of the diameter of the contact pipes, in order to increase so the heat dissipation for each unit volume of the catalyst. Adverse one at this method is however that her for a certain production achievement requisite number of catalyst-filled contact pipes in necessary manner elevated, which both the manufacturing costs of the reactor and to fillings and deflation of the contact pipes in the catalyst required Period increases.

After another proposed method the formation of the hoist points will suppress by the fact attempted that one the volume-specific activity of the catalytic feed along the contact pipes varied. This procedure requires however the application either at least two catalysts different activity or the use of inert material.

In addition complicated this procedure fillings of the contact pipes. An other obvious possibility to the reduction of the hoist point formation consists of reducing the Acrolein load of the reactor. This measure reduces however the simultaneous space-time yield at desired product.

In DE-A-44 31,949 a reduction of the hoist point temperatures in the tubes of a tubular reactor with warm article of exchange cycle in the contact pipes the ambient space becomes by a mäanderförmige guide of the warm article of exchange in the direct current with the reaction gases as well as by observance certain, small temperature differences of the warm article of exchange from the entry point to the discharge position from the reactor disclosed.

It is object of the invention, a reaction tube and/or. to make available a Rohrbiindelreaktor with reaction tubes, which are in the manner designed that at the time of the execution of heterogeneous catalyzed gaseous phase oxidations in such reaction tubes the occurrence of "spots" predominant or complete avoided becomes hot. This object is to become in simple manner, by a suitable formation of the reaction tubes, without special requirements at temperature profile and flow guidance of the warm article of exchange cycle dissolved.

The object becomes dissolved according to invention by ready position of a metallic Reaction tube with catalytic coating, whereby the coating one Multi-metallic oxide mass contains, which is immediate applied on the reaction tube.

It was surprisingly found that a coating, the one Multi-metallic oxide mass contains and those immediate on a metallic reaction tube without detention-obtaining interlayer applied becomes, a long-term-stable composite represents, that with temperatures to approx. 600 C, as they arise usually with catalytic gaseous phase oxidation, stable is.

Also a coating process is to the preparation of the corresponding metallic reaction tubes and/or. Bank of tubes reactors for the order provided become.

The present used term " multi-metallic oxide mass " of referred oxidic mixtures, which contain two or more, preferred three or more chemical elements, whereby generally no more as 50 various chemical elements in a portion of more than 1 Gew. - % are contained. The transition-metallic elements molybdenum and bismuth are always contained in used the according to invention Multimetalloxidmassen. Usually the multi-metallic oxide masses are not simple physical mixtures of oxides of the elemental constituents, but heterogeneous mixtures of complex polycompounds of these elements.

Used the according to invention multi-metallic oxide masses usually contain molybdenum, calculated as MoO₃, in a portion from 20 to 90 Gew. - %, preferred 30 to 80 Gew. - %, particularly preferred 40 to 70 Gew. - %.

Those the multi-metallic oxide mass contained catalytic coating is immediate applied on the reaction tube, D. h. without subcarriers arranged between them or adhesive-obtaining interlayers.

In preferred manner the tubing inner wall of the metallic reaction tube is provided with the catalytic coating.

Concerning the metallic materials finir the reaction tube gives it in principle no limitations, preferred become however steel, in particular stainless steel, like V2A-Stahl, as well as ferritic steel.

The catalytic coating according to the invention has preferably a layer thickness from 10 to 1000 pm, preferred from 20 to 500 pm, particularly preferred from 50 to 350 pm.

In a preferred embodiment the invention bank of tubes reactors with metallic reaction tubes, which are provided with a catalytic coating the corresponding above embodiments, concerns more immediate on the reaction tubes, preferred on the tubing inner wall, applied multi-metallic oxide mass contains. The reaction tubes of the bank of tubes reactor can exhibit any cross section, which is however usually approximately, insbesondere circular. The tubing inside diameter amounts to preferably 0.2 to 70 mm, in particular 10 to 50 mm, particularly preferred 15 to 30 mm. The bank of tubes reactor can usually contain up to 50,000 reaction tubes, of preferred 50 to 40,000, particularly preferred 500 to 30,000 reaction tubes. The tube length amounts to usually 0.1 to 10 m, preferred 0.3 to 8 m, particularly preferred 0.5 to 6 M.

In accordance with a particular embodiment it is possible to bring into the reaction tubes preferred in its entirety a bed out Multimetalloxidvoll or shell-type catalysts in particular with a Füllhöhe from 5 to 90%, preferably from 10 to 70%, particular from 20 to 50% of the entire reactor pipe length. The catalyst pouring is preferably in the range lain gas-withdraw-laterally mounted.

In accordance with another preferred Ausführungsform a bank of tubes reactor with volume-blazes to part-coated reaction tubes a second reactor, a insbesondere bank of tubes reactor, is downstream, which is provided with a bed made of multi-metal oxide full or shell-type catalysts. This arrangement of two connected in series reactors offers the advantage that the corresponding degree of the progress of the reaction at different, particularly adapted process conditions, can be worked. In particular can in the first reactor, whose tubes the erfundungsgemässe catalytic coating inertial, due to the avoidance of the Hot spot danger, at usually around approximately 20 temperatures higher to 100°C in relation to the conventional gaseous phase oxidation too (Meth) acrolein and/or (Meth) acrylic acid, from typically 200 to 450 C, are worked. Thus, in sequence of improved desorption, less Eduktverlust takes place by total burn.

If necessary the coating process according to invention covers the subsequent steps (1) preparation of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element connections of the elements present in the multi-metallic oxide catalyst and/or catalyst forerunner, (2) entries of adhesion promoters, bonding agents, Viskosi tätsreglem and/or pH-regulating agents in the solutions, emulsions and/or dispersions, (3) applying the solutions, emulsions and/or dispersions on that Reaction tube or the reaction tubes of the bank of tubes reactor, preferred on their inside, preferably by spraying or immersion, and (4) heating of the coated reaction tube, if necessary in presence of inertor reactive gases, on a temperature within the range of 20 to 1500 C, preferred on 200 to 400 C, to drying and if necessary sinters or Calzinieren of the multi-metallic oxide catalysts and/or catalyst forerunners.

The first made preparation of a liquid starting mixture in form of a solution, an emulsion and/or a dispersion corresponding in the DE-A 198 05 719 described manner. The liquid mixtures contain generally a liquid chemical component, those as solvent, emulsifying aid or Dispersion aid for the other components of the mixture used becomes.

In addition waters used become preferably and/or or several organic compounds, their boiling point or sublimation temperature with normal pressure > 100 C, preferably > 150 C is. Preferably the organic portion of that amounts to according to invention to using liquid chemical components 10 to 80 Gew. - %, in particular 10 to 70 Gew. - %, and particularly preferred 20 to 50 Gew. - %.

Except the chemical elements of the solvent or dispersion helping means the liquid mixtures contain or several, preferred 2 or more, preferred 3 or more chemical elements, whereby generally however no more as 50 various chemical elements with an amount of more in each case than 1 Gew. - % are contained. Preferred ones are present the chemical elements in the mixtures in very intimate mixture, z. B. in form of a mixture from various mixable solutions, intimate emulsions with small droplet size and/or preferred as suspension (dispersion), those the respective chemical elements generally in form of a finely divided precipitation, z. B. in form contains of a chemical mixing precipitation. Particularly preserved has itself also the use of brines and gels, in particular from such, which contain to a large extent the respective chemical elements in one of homogeneous distribution and preferred of such, which Haft-und flow behavior favorable for the subsequent coating shows. As starting compounds for the selected chemical elements in principle the elements come themselves, preferred wise into fine partitioned form, beyond that all compounds into question, which the selected chemical elements contain in suitable way, like oxides, hydroxides, oxide hydroxides, inorganic salts, preferred nitrates, carbonates, Acetates and oxalates, organometallic compounds, alkoxides, etc. The respective Starting compounds can become in solid form, in the form of solutions, emulsions and/or in the form of suspensions used.

Besides the liquid mixture can contain other compounds, those those Adhesive properties and the flow behavior of the liquid mixture on that surface which can be coated affect. Here are as organic compounds z. B.

Ethylene glycol or glycerol, how they are in DE-A 44 42 346 described, or z. B. Maleic acid copolymers and as inorganic compounds z. B. SiO₂ to call Siorgani compounds or siloxanes.

Further the used mixtures can contain an additional inorganic and/or organic binder or a binder system, that the used mixture stabilized. For this z are suitable. B. Binders or binder systems, which contain metal salts, metal oxides, metallic oxide hydroxides, metallic oxide hydroxide phosphates and/or with the application temperature of the catalyst melting eutectic compounds.

Furthermore the mixture can become by addition of acidic ones and/or bases in a defined pH range adjusted. In many cases pH-neutral suspensions become used. The mixture can in addition favourable-proves on a pH value between 5 and 9, between 6 and 8, adjusted to preferably become.

Special results are to be obtained with the invention process, if the mixture an high solid content of up to 95 Gew. - %, preferably 50 to 80 Gew. - % with low viscosity exhibits.

In a preferable embodiment of the invention the mixture becomes after and generally also during the preparation agitated and their flowability continuous, at least however at the end of the preparation measured. This knows z. B. via measurement of the power input of the agitating aggregate take place. With the help of these Measurement knows the viscosity of the suspension z. B. by addition of other solution or thickening agents so adjusted becomes that an optimum adhesion, Layer thickness and layer thickness uniformity on the surface which can be coated result.

In another process step the made coating with the prepared Mixtures, preferred by means of a Spritzverfahrens or by dipping, on various parts of a metallic reaction tube or the tubes of a bank of tubes reactor, insbesondere on the tubing inner walls, in 10 to 1000 pm, preferably 20 to 500 pm, particularly preferred 50 to 350 pm thick layer.

Further the mixture can become into the single tubes cast in and with revolution rates between 200 and 1000 rpm, preferably with

revolution rates between 300 and 800 rpm, thrown. In a preferable embodiment the coatings become prepared on the inside of the reaction tubes by spraying the liquid mixture on specified above. The sprayed on mixture material presses itself thereby into the roughness of the underground surface, whereby air bubbles the bottom coating become prevented. The used mixture complete on the sprayed inside can cling. In addition, in particular with smaller adhesion and/or low viscosity of the mixture a part of the mixture can be delivered by Herabtropfen again.

The subcarriers which can be coated, z. B. in the form of innertubes complete or only partial coated can become. In particular the respective reactor tubing entrance and reactor tubing exit can become by a suitable apparatus of the coating recessed, in order late autretende seal problems with those which can be attached supply undAbfiihrungsvorrichtungen for the fluid to prevent. Preserved one has itself also a coating, with which the mixture is sprayed on into the pre-heated tube or this mixture becomes introduced by dipping into the pre-heated tube. In addition becomes the metallic basic bodies before spraying the suspension on on 60 to 500 C, preferred 200 to 400 C and particularly preferred 200 to 300 C preheated and with this temperature with the initially described mixture coated. Becomes Majority of the volatiles of the mixture evaporated and one preferably 10 to 2000 pm, preferred 20 to 500 pm, particularly preferred 50 to 350 lim thick layer of the catalytic active metal oxides on the metallic basic body formed. This type of the preparation can take place as in DE-A-25 10,994 described, with the variant that the mixture becomes not on an before-heated carrier, but applied on an before-heated metallic basic body.

The achievement particularly thick layers or particularly homogeneous coatings can the coating of the reaction tubes also multiple one behind the other conducted become. Separate Trocknungs-und can become/or Calcinierung/or sintering steps intermediate between the single coatings of a reaction tube. The inner wall coating will in case of squirting favourably with the help of or several spraying lances, preferably with or several movable spraying lances a conducted thereby becomes the spraying lance during the spraying procedure z. B. with the help of an automatic device with a defined constant or varying rate by the tube drawn which can be coated.

The thickness of the coated layer after drying process and Calzinierung or sintering amounts to preferably 10 if necessary to 1000 pm, particularly preferred 20 to 500 pm.

Beyond that the adhesion of the catalytic layer can become by a chemical, physical or mechanical pretreatment of the innertube before the coating elevated. With a chemical pretreatment the innertubes z can. B. with caustic solutions or preferred with acidic ones to be pickled. Further z can. B. the innertube by jets with a dry jet medium, in particular corundum or a quartz sand roughened will, in order to support the adhesion. Beyond that also detergents preserved, the one have themselves Suspension of hard particle, z. B. Corundum, in a dispersion liquid represent.

With the Aufheizen of the coated bank of tubes reactor bottom vacuo or a bottom defined gas atmosphere on temperatures of 20 to 1500 C, preferred 60 to 1000 C, particularly preferred 200 to 600 C, whole particularly preferred 250 to 500 C the coating laid on before becomes by drying of the preferred aqueous solvent freed. At elevated temperature a sintering or a calcination that can take place beyond that the coating formed particles.

With this process the actual catalytic effective coating becomes usually obtained.

In an aspect of the invention concerning a method to the preparation of (Meth) acrolein and (Meth) acrylic acid by catalytic gaseous phase oxidation of C1-C6-Alkanen, C2-C6-Alkenen, C, - C6-Alkanolen and/or-alkene-anal and/or preliminary stages using a managing described metallic reaction tube with catalytic coating or a managing described bank of tubes reactor with reaction tubes with catalytic coating. Since with this method the danger of the formation of Hot spots becomes danger avoided, can with elevated temperature, in particular over approx. 20 to 100 C of higher temperature than at the conventional catalytic gaseous phase oxidation to be worked, typically within the range of approx. 200 to 250 C. By the elevated temperature an improved Edukt-desorption with less total burn takes place.

The invention becomes in the following more near explained on the basis embodiments.

A reaction ear with an inner diameter of 21 mm and a length of 90 cms in each case a mixed gas of 300 NI/h of the composition became:
3 volume. - % propene,
9.5 volume. - % oxygen and
Remainder nitrogen supplied

A multi-metallic oxide catalyst of the gross composition Mol2W2BiI Co55Fe3Si, 6K008Ox became in each case introduced in the indicated form into the reaction tube. The reaction temperatures as well as the selectivity of the reaction to acrolein and acryl sows and/or. to CO2 are to be taken from the subsequent table in each case.

Example 1 (comparison): The catalyst became as full catalyst in ring shape, with the masses: Outside diameter x height of x inner diameter = 5 x 3 x 2 mm into the reaction tube filled.

With this conventional reaction guidance the portion of the total burn is expressed by the selectivity of the reaction of CO, (4.8% and/or. 6.5%) relatively high.

⌘ top

Example 2: A calcined catalyst of the indicated above gross composition became up-milled, subsequent became 100 g of this powder with 100 g Glycerin intimate mixed and the resulting suspension by dipping on the inside of a reaction tube with the indicated above dimensions with room temperature applied. The tube became subsequent tempered prolonged with 300 C two hours.

The coating operation became subsequent repeated and after two-way Coating a multi-metallic oxide catalyst layer (35 g active mass) obtained.

By the use according to invention of the catalyst as coating that Inner wall reaction tube becomes the Selektivität of the reaction concerning that Acrolein and Acrylsäure remarkably improved. Even at elevated reaction temperature (400 C) in relation to the comparison example 1 a higher becomes Selectivity to acrolein and Acrylsäure (95.6%) opposite a selectivity of only 93.2% with lower reaction temperature, of 360 C, achieved.

Example 3: Into a tube coated in accordance with example 2 a high-grade steel spiral became the wall-wide 1.5 cms and wall thickness 2 mm the intense gas turbulence incorporated and examined.

The gas mixing improved by the incorporation of the high-grade steel spiral leads to an improved Selektivität of the reaction to acrolein and acrylic acid.

Example 4: The spiral from example 3 became analogous the coating in example 2 with a Katalysatorpulver/ Glyceringemisch by Tauchu EMI14.1

<tb>

1 <September> sauta

<tb> <September>

<tb>

< September>

< tb>

< September>

< tb>

< September> 1 < September> 310 < September> g < September> Kata-325 < September> 95.0 < September> 4,8

< tb> < September> lysator < September> Rings

< tb> < September> (5* 3* 2)

< tb> < September> conventional

< tb> < September> I1 < September> 310 < September> g < September> Kataly-360 < September> 93.2 < September> 6,5

< tb> < September> sator

< tb> < September> Rings

< tb> < September> (5* 3* 2)

< tb> < September> conventional

< tb> < September> 2 < September> 35 < September> g < September> Katalysa-360 < September> 97.4 < September> 2,4

< tb> < September> gate < September> on < September> Rohrin

< tb> < September> nenseite

< tb> < September> coated

< tb> < September> I2 < September> 35 < September> g < September> Kata-400 < September> 95.6 < September> 4,2

< tb> < September> lysator < September> up

< tb> < September> Innertube

< tb> < September> side

< tb> < September> coated

< tb> < September> 3 < September> 35 < September> g < September> Kata-360 < September> 97.1 < September> 2,2

< tb> < September> lysator < September> up

< tb> < September> Innertube

< tb> < September> side

< tb> < September> coated

< tb> < September> 3 < September> 35 < September> g < September> Kata-400 < September> 96.0 < September> 3,5

< tb> < September> lysator < September> up

< tb> < September> Innertube

< tb> < September> side

< tb> < September> coated

< tb> < September> 4 < September> 35 < September> g < September> Kata-360 < September> 97.8 < September> 2,0

< tb> < September> lysator < September> up

< tb> < September> Innertube

< tb> < September> side < September> besch.

< tb> < September> and < September> Spiral

< tb> < September> spiral < September> (10 < September> g

< tb> < September> Catalyst

< tb> < September> coated)

< tb>

EMI15.1

< tb>

< tb>

< September> ! < September> ! < September> ! < September> ! < September> ! < September> t < September> ! < September> i

< tb> 4 < September> 35gKata-400 < September> 97.9 < September> 1,5

< tb> < September> lysator < September> up

< tb> < September> '

< tb> lysator < September> up

< tb> < September> lysator < September> up

< tb> < September> Innertube < September> side < September> besch.

< tb> < September> and < September> Spiral

< tb> < September> spiral < September> (10 < September> g

< tb> < September> Catalyst

< tb> < September> coated)

< tb>

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 23/31, 37/02, 19/24, 8/06, C07C 51/25, 57/04, 45/35, 47/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41011 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00901 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1999 (11.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 05 719.9 12. Februar 1998 (12.02.98) DE 198 39 782.8 1. September 1998 (01.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D-67487 Maikammer (DE). MACHHAMMER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, D-68163 Mannheim (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, D-67071 Ludwigshafen (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: METALLIC REACTOR TUBE WITH CATALYTIC COATING (54) Bezeichnung: METALLISCHES REAKTIONSRÖHR MIT KATALYTISCHER BESCHICHTUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a metallic reactor tube with catalytic coating and to a tube bundle reactor with coated reactor tubes. The coating contains a multi-metal oxide mass which is applied directly onto the reactor tubes, especially the inner wall(s) of said reactor tubes. The reactor tube or tube bundle reactor are especially suited for use in the production of (meth)acrolein and/or (meth)acrylic acid by catalytic gas phase oxidation.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein metallisches Reaktionsrohr mit katalytischer Beschichtung sowie ein Rohrbündelreaktor mit beschichteten Reaktionsrohren vorgeschlagen, wobei die Beschichtung eine Multimetalloxidmasse enthält, die unmittelbar auf die Reaktionsrohre, insbesondere auf die Rohrrinnenwand/-wände aufgebracht ist. Das Reaktionsrohr beziehungsweise der Rohrbündelreaktor eignen sich insbesondere zur Verwendung im Herstellungsverfahren von (Meth)acrolein und/oder (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Metallisches Reaktionsrohr mit katalytischer Beschichtung

5

Die Erfindung betrifft ein metallisches Reaktionsrohr mit katalytischer Beschichtung bevorzugt auf der Rohrrinnenwand, Rohrbündelreaktoren mit beschichteten Reaktionsrohren, ein Beschichtungsverfahren sowie eine Verwendung des Reaktionsrohrs oder des Rohrbündelreaktors bei der katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)acrolein und/oder (Meth)acrylsäure.

10

Eine Vielzahl von chemischen Reaktionen werden in heterogener Katalyse in Reaktionsrohren durchgeführt. Die Katalysatoren werden in der Regel als Voll- oder Trägerkatalysatoren eingesetzt und als Schüttung in die Reaktionsrohre eingebracht. Gefüllte Reaktionsrohre sind jedoch nachteilig, insbesondere bezüglich des erhöhten Druckabfalls sowie des erhöhten Eigengewichts. Dieses macht in der Regel eine größere Wandstärke erforderlich, mit negativen Auswirkungen auf die Wärmeübertragung. Diese Nachteile werden durch Aufbringung einer katalytischen Beschichtung auf die Rohrrinnenwände überwunden.

15

In WO 97/25146 ist eine katalytisch wirkende Beschichtung offenbart, die aus einem Schichtverbund mit metallischem Grundkörper, beispielsweise der Innenseite eines Reaktionsrohrs, Haftvermittler und katalytisch wirkender Deckschicht aus insbesondere oxidkeramischem Katalysatormaterial besteht. Um ein Abplatzen der katalytisch wirkenden Deckschicht bei wechselnder Temperaturbeanspruchung zu vermeiden, ist es danach zwingend notwendig, auf den metallischen Grundkörper zunächst einen Haftvermittler mit im wesentlichen metallischer Zusammensetzung aufzubringen.

20

Aus der DE-OS 21 18 871 ist es bekannt, die Bildung von Nebenprodukten bei der Herstellung von Carbonsäuren oder deren Anhydriden durch gasphasenkatalytische Oxidation aromatischer oder ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe in

25

30

Gegenwart von Vanadinpentoxid enthaltenden Trägerkatalysatoren in einem Rohrbündelreaktor zu reduzieren, indem die Innenwand der Rohre mindestens teilweise mit einer katalytischen Masse beschichtet wird, die Titandioxid, vorzugsweise im Gemisch mit Vanadinpentoxid, enthält. Die Verfahrensprodukte werden in großer Reinheit und hohen Ausbeuten erhalten. Die Beschreibung enthält keine Hinweise auf eine Reduzierung der Heißpunkttemperaturen in den Rohren.

Eine großtechnisch bedeutende heterogen katalysierte Reaktion ist die katalytische Gasphasenoxidation von C_1 - C_6 -Alkanen, C_2 - C_6 -Alkenen, C_1 - C_6 Alkanolen und/oder - Alkanalen und/oder Vorstufen davon zur Herstellung von (Meth)acrolein und/oder (Meth)acrylsäure. Diese Reaktionen verlaufen stark exotherm, weshalb es infolge einer Vielzahl von möglichen Parallel- oder Folgereaktionen für eine selektive Umsetzung notwendig ist, den Verlauf der Reaktionstemperatur zu steuern. Zur Temperaturregelung sind die Reaktionsrohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise von einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatierung kommt es entlang der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter heißer Flecken ("hot spots"), mit erhöhter Temperatur gegenüber der übrigen Katalysatorschüttung. Dies mindert einerseits in diesem Kontaktrohrabschnitt die Lebensdauer des Katalysators und beeinträchtigt andererseits die Selektivität der Acrolein-Acrylsäurebildung.

Verschiedene Gegenmaßnahmen zur Überwindung des genannten Nachteils werden im Stand der Technik bereits empfohlen und sind beispielsweise in DE-A-44 31 949 beschrieben. Ein Vorschlag besteht in der Verkleinerung des Durchmessers der Kontaktrohre, um so die Wärmeableitung je Volumeneinheit des Katalysators zu erhöhen. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, daß sie die für eine bestimmte Produktionsleistung erforderliche Anzahl katalysatorgefüllter Kontaktrohre in notwendiger Weise erhöht, was sowohl die Fertigungskosten des Reaktors als auch die zum Füllen und Entleeren der Kontaktrohre im Katalysator erforderliche Zeitdauer steigert.

Nach einem anderen vorgeschlagenen Verfahren wird die Ausbildung der Heißpunkte dadurch zu unterdrücken versucht, daß man die volumenspezifische Aktivität der katalytischen Beschickung längs der Kontaktrohre variiert. Diese Verfahrensweise erfordert jedoch die Anwendung entweder mindestens zweier
5 Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität oder die Mitverwendung von Inertmaterial. Außerdem verkompliziert diese Verfahrensweise das Füllen der Kontaktrohre. Eine weitere naheliegende Möglichkeit zur Minderung der Heißpunktbildung besteht darin, die Acrolein-Belastung des Reaktors zu reduzieren. Diese Maßnahme mindert jedoch gleichzeitig die Raum-Zeit-Ausbeute an gewünschtem Produkt.

10

In DE-A-44 31 949 wird eine Reduzierung der Heißpunkttemperaturen in den Rohren eines Rohrreaktors mit Wärmetauschkreislauf im die Kontaktrohre umgebenden Raum durch eine mäanderförmige Führung des Wärmetauschmittels im Gleichstrom mit den Reaktionsgasen sowie durch Einhaltung bestimmter, geringer
15 Temperaturdifferenzen des Wärmetauschmittels von der Eintrittsstelle bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor offenbart.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Reaktionsrohr bzw. einen Rohrbündelreaktor mit Reaktionsrohren zur Verfügung zu stellen, die in der Weise ausgestaltet sind, daß
20 bei der Durchführung von heterogen katalysierten Gasphasenoxidationen in derartigen Reaktionsrohren das Auftreten von "hot spots" überwiegend oder vollständig vermieden wird. Diese Aufgabe soll in einfacher Weise, durch eine geeignete Ausbildung der Reaktionsrohre, ohne besondere Anforderungen an Temperaturprofil und Strömungsführung des Wärmetauschkreislaufs gelöst
25 werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines metallischen Reaktionsrohrs mit katalytischer Beschichtung, wobei die Beschichtung eine Multimetalloxidmasse enthält, die unmittelbar auf das Reaktionsrohr aufgebracht ist.

30

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß eine Beschichtung, die eine

Multimetalloxidmasse enthält und die unmittelbar auf ein metallisches Reaktionsrohr ohne haftvermittelnde Zwischenschicht aufgebracht wird, einen langzeitstabilen Verbund darstellt, der bei Temperaturen bis ca. 600°C, wie sie üblicherweise bei katalytischen Gasphasenoxidation auftreten, beständig ist.

5

Auch soll ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung der entsprechenden metallischen Reaktionsrohre bzw. Rohrbündelreaktoren zur Verfügung gestellt werden.

10 Der vorliegend verwendete Begriff "Multimetalloxidmasse" bezeichnet oxidische Gemische, die zwei oder mehr, bevorzugt drei oder mehr chemische Elemente, enthalten, wobei im allgemeinen nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente in einem Anteil von mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Die
15 übergangsmetallischen Elemente Molybdän und Bismut sind in den erfindungsgemäß eingesetzten Multimetalloxidmassen stets enthalten. Üblicherweise sind die Multimetalloxidmassen keine einfachen physikalischen Gemische von Oxiden der elementaren Konstituenten, sondern heterogene Gemische von komplexen Polyverbindungen dieser Elemente.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten Multimetalloxidmassen enthalten in der Regel Molybdän, berechnet als MoO_3 , in einem Anteil von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%.

Die die Multimetalloxidmasse enthaltende katalytische Beschichtung ist unmittelbar
25 auf das Reaktionsrohr aufgebracht, d.h. ohne dazwischen angeordnete Hilfsträger oder haftvermittelnde Zwischenschichten.

In bevorzugter Weise ist die Rohrrinnenwand des metallischen Reaktionsrohrs mit der katalytischen Beschichtung versehen.

30

Bezüglich der metallischen Materialien für das Reaktionsrohr gibt es grundsätzlich

keine Einschränkungen, bevorzugt werden jedoch Stahl, insbesondere Edelstahl, wie V₂A-Stahl, sowie ferritischer Stahl.

Die katalytische Beschichtung gemäß der Erfindung hat vorzugsweise eine
5 Schichtdicke von 10 bis 1000 µm, bevorzugt von 20 bis 500 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 350 µm.

In einer bevorzugten Ausgestaltung betrifft die Erfindung Rohrbündelreaktoren mit metallischen Reaktionsrohren, die entsprechend den obigen Ausführungen mit einer
10 katalytischen Beschichtung versehen sind, die eine unmittelbar auf die Reaktionsrohre, bevorzugt auf die Rohrrinnenwand, aufgebrachte Multimetalloxidmasse enthält. Die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors können einen beliebigen Querschnitt aufweisen, der jedoch in der Regel rund, insbesondere kreisförmig, ist. Der Rohrinnendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,2 bis 70 mm,
15 insbesondere 10 bis 50 mm, besonders bevorzugt 15 bis 30 mm. Der Rohrbündelreaktor kann in der Regel bis zu 50 000 Reaktionsrohre, bevorzugt 50 bis 40 000, besonders bevorzugt 500 bis 30 000 Reaktionsrohre enthalten. Die Rohrlänge beträgt in der Regel 0,1 bis 10 m, bevorzugt 0,3 bis 8 m, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 m.

20 Gemäß einer besonderen Ausführungsform ist es möglich, in die Reaktionsrohre bevorzugt in ihrer Gesamtheit eine Schüttung aus Multimetalloxidvoll- oder -schalenkatalysatoren einzubringen, insbesondere mit einer Füllhöhe von 5 bis 90%, vorzugsweise von 10 bis 70%, speziell von 20 bis 50% der gesamten
25 Reaktorrohrlänge. Die Katalysatorschüttung ist vorzugsweise im gasaustrittseitig gelegenen Bereich angebracht.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist einem Rohrbündelreaktor mit voll- oder teilbeschichteten Reaktionsrohren ein zweiter Reaktor, insbesondere
30 ein Rohrbündelreaktor, nachgeschaltet, der mit einer Schüttung aus Multimetall-

oxidvoll- oder -schalenkatalysatoren versehen ist. Diese Anordnung von zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren bietet den Vorteil, daß entsprechend dem Grad des Fortschreitens der Reaktion bei unterschiedlichen, besonders angepaßten Verfahrensbedingungen, gearbeitet werden kann. Insbesondere kann im ersten
5 Reaktor, dessen Rohre die erfindungsgemäße katalytische Beschichtung tragen, infolge der Vermeidung der Hot-spot-Gefahr, bei in der Regel um etwa 20 bis 100°C höheren Temperaturen gegenüber der konventionellen Gasphasenoxidation zu (Meth)acrolein und/oder (Meth)acrylsäure, von typischerweise 200 bis 450°C, gearbeitet werden. Dadurch findet, in Folge verbesserter Desorption, weniger
10 Eduktverlust durch Totalverbrennung statt.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren umfaßt die folgenden Schritte

- (1) Herstellung von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Multimetalloxidkatalysator und/oder -
15 katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente,
- (2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern und/oder pH-regelnden Mitteln in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,
- (3) Aufbringen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen auf das
20 Reaktionsrohr oder die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors, bevorzugt auf deren Innenseite, vorzugsweise durch Sprühen oder Tauchen, und
- (4) Aufheizen des beschichteten Reaktionsrohrs, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C, bevorzugt auf 200 bis 400°C, zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder
25 Calzinieren der Multimetalloxidkatalysatoren und/oder -katalysatorvorläufer.

Zunächst erfolgt die Herstellung eines flüssigen Ausgangsgemisches in Form einer Lösung, Emulsion und/oder Dispersion entsprechend der in der DE-A 198 05 719 beschriebenen Weise. Die flüssigen Mischungen enthalten im allgemeinen eine
30 flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel oder

Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Dazu werden vorzugsweise Wasser verwendet und/oder eine oder mehrere organische Verbindungen, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck $> 100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $> 150^{\circ}\text{C}$ ist. Vorzugsweise beträgt der
5 organische Anteil an der erfindungsgemäß zu verwendenden flüssigen chemischen Komponenten 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%.

Außer den chemischen Elementen des Lösungsmittels oder Dispergierhilfsmittels
10 enthalten die flüssigen Mischungen ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehr, bevorzugt 3 oder mehr chemische Elemente, wobei im allgemeinen aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, z.B. in Form eines Gemisches aus
15 verschiedenen mischbaren Lösungen, innigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, z.B. in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die
20 die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten und bevorzugt von solchen, die ein für die anschließende Beschichtung günstiges Haft- und Fließverhalten zeigen. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in fein verteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die
25 ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide, etc. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in fester Form, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder in Form von Suspensionen eingesetzt werden.

30

Daneben kann die flüssige Mischung weitere Verbindungen enthalten, die die

Haft Eigenschaften und das Fließverhalten der flüssigen Mischung auf der zu beschichtenden Fläche beeinflussen. Hierbei sind als organische Verbindungen z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, wie sie in DE-A 44 42 346 beschrieben sind, oder z.B. Maleinsäure-Copolymere und als anorganische Verbindungen z.B. SiO_2 , Si-organische Verbindungen oder Siloxane zu nennen.

Weiterhin können die eingesetzten Mischungen zusätzlich einen anorganischen und/oder organischen Binder oder ein Bindersystem enthalten, der die eingesetzte Mischung stabilisiert. Hierfür eignen sich z.B. Binder oder Bindersysteme, die Metallsalze, Metalloxide, Metalloxidhydroxide, Metalloxidhydroxid-Phosphate und/oder bei der Einsatztemperatur des Katalysators schmelzende eutektische Verbindungen enthalten.

Die Mischung kann ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. In vielen Fällen werden pH-neutrale Suspensionen eingesetzt. Die Mischung kann dazu vorteilhafterweise auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8, eingestellt werden. Besondere Ergebnisse sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen, wenn die Mischung einen hohen Feststoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bei niedriger Viskosität aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung nach und im allgemeinen auch während der Herstellung gerührt und deren Fließfähigkeit fortlaufend, mindestens aber am Ende der Herstellung gemessen. Dies kann z.B. durch Messung der Stromaufnahme des Rühraggregates erfolgen. Mit Hilfe dieser Messung kann die Viskosität der Suspension z.B. durch Zugabe von weiteren Lösungs- oder Verdickungsmitteln so eingestellt werden, daß eine optimale Haftung, Schichtdicke und Schichtdickengleichmäßigkeit auf der zu beschichtenden Fläche resultiert.

In einem weiteren Verfahrensschritt erfolgt die Beschichtung mit den hergestellten

Mischungen, bevorzugt mittels eines Spritzverfahrens oder durch Tauchung, auf verschiedene Teile eines metallischen Reaktionsrohrs oder der Rohre eines Rohrbündelreaktors, insbesondere auf die Rohrrinnenwände, in einer 10 bis 1000 μm , vorzugsweise 20 bis 500 μm , besonders bevorzugt 50 bis 350 μm dicken Schicht.

Weiterhin kann die Mischung in die einzelnen Rohre eingegossen und bei Drehzahlen zwischen 200 und 1000 U/min, vorzugsweise bei Drehzahlen zwischen 300 und 800 U/min, geschleudert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Beschichtungen auf die Innenseite der Reaktionsrohre durch das Aufspritzen der oben genannten flüssigen Mischung hergestellt. Das aufgespritzte Mischungsmaterial preßt sich dabei in die Rauigkeiten der Untergrundoberfläche ein, wobei Luftblasen unter der Beschichtung verhindert werden. Dabei kann die eingesetzte Mischung vollständig auf der besprühten Innenseite haften. Es kann aber auch, insbesondere bei geringerer Haftung und/oder niedriger Viskosität der Mischung ein Teil der Mischung durch Herabtropfen wieder ausgetragen werden. Die zu beschichtenden Hilfsträger, z.B. in Form von Innenrohren können vollständig oder nur teilweise beschichtet werden. Dabei können insbesondere der jeweilige Reaktorrohreingang und Reaktorrohrausgang durch eine geeignete Vorrichtung von der Beschichtung ausgespart werden, um später auftretende Dichtungsprobleme mit den anzuschließenden Zuführungs- und Abführungsvorrichtungen für das Fluid zu verhindern. Bewährt hat sich auch eine Beschichtung, bei der die Mischung in das vorgeheizte Rohr aufgespritzt wird oder diese Mischung durch Tauchung in das vorgeheizte Rohr eingebracht wird. Dazu wird der metallische Grundkörper vor dem Aufspritzen der Suspension auf 60 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C und besonders bevorzugt 200 bis 300°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur mit der eingangs beschriebenen Mischung beschichtet. Dabei wird ein Großteil der flüchtigen Bestandteile der Mischung verdampft und eine vorzugsweise 10 bis 2000 μm , bevorzugt 20 bis 500 μm , besonders bevorzugt 50 bis 350 μm dicke Schicht der katalytisch aktiven Metalloxide auf dem metallischen Grundkörper

gebildet. Diese Art der Herstellung kann wie in DE-A-25 10 994 beschrieben erfolgen, mit der Variante, daß die Mischung nicht auf einen vorerhitzten Träger, sondern auf einen vorerhitzten metallischen Grundkörper aufgetragen wird.

5 Zur Erzielung besonders dicker Schichten oder besonders homogener Beschichtungen kann die Beschichtung der Reaktionsrohre auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Dabei können zwischen den einzelnen Beschichtungen eines Reaktionsrohres getrennte Trocknungs- und/oder Calcinier- und/oder Sinterschritte zwischengeschaltet werden. Die Innenwandbeschichtung
10 wird im Falle des Spritzens vorteilhaft mit Hilfe einer oder mehrerer Sprühlanzen, vorzugsweise mit einer oder mehreren beweglichen Sprühlanzen durchgeführt. Dabei wird die Sprühlanze während des Sprühvorgangs z.B. mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung mit einer definierten konstanten oder variierenden Geschwindigkeit durch das zu beschichtende Rohr gezogen.

15 Die Dicke der aufgetragenen Schicht nach Trocknung und gegebenenfalls Calzinierung oder Sinterung beträgt vorzugsweise 10 bis 1000 μm , besonders bevorzugt 20 bis 500 μm .

20 Darüber hinaus kann die Haftung der katalytischen Schicht durch eine chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung des Innenrohres vor der Beschichtung erhöht werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung können die Innenrohre z.B. mit Laugen oder bevorzugt mit Säuren gebeizt werden. Weiterhin kann z.B. das Innenrohr durch Strahlen mit einem trockenen Strahlmedium,
25 insbesondere Korund oder Quarzsand aufgeraut werden, um die Haftung zu unterstützen. Darüber hinaus haben sich auch Reinigungsmittel bewährt, die eine Suspension von harten Teilchen, z.B. Korund, in einer Dispersionsflüssigkeit darstellen.

30 Beim Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors unter Vakuum oder unter

einer definierten Gasatmosphäre auf Temperaturen von 20 bis 1500°C, bevorzugt 60 bis 1000°C, besonders bevorzugt 200 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 250 bis 500°C wird die zuvor aufgetragene Beschichtung durch Trocknen vom bevorzugt wäßrigen Lösungsmittel befreit. Bei erhöhter Temperatur kann darüber hinaus eine
5 Versinterung oder Calcinierung der die Beschichtung bildenden Teilchen stattfinden. Bei diesem Prozess wird in der Regel die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung erhalten.

In einer Ausgestaltung der Erfindung bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung
10 von (Meth)acrolein und (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C₁-C₆-Alkanen, C₂-C₆-Alkenen, C₁-C₆-Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen unter Verwendung eines vorstehend beschriebenen metallischen Reaktionsrohrs mit katalytischer Beschichtung oder eines vorstehend beschriebenen Rohrbündelreaktors mit Reaktionsrohren mit katalytischer Beschichtung. Da bei
15 diesem Verfahren die Gefahr der Bildung von Hot-Spots Gefahr vermieden wird, kann bei erhöhter Temperatur, insbesondere um ca. 20 bis 100°C höherer Temperatur als bei der konventionellen katalytischen Gasphasenoxidation gearbeitet werden, typischerweise im Bereich von ca. 200 bis 250°C. Durch die erhöhte Temperatur findet eine verbesserte Edukt-desorption mit weniger Totalverbrennung
20 statt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

25 Einem Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm und einer Länge von 90 cm wurde jeweils ein Mischgas von 300 NI/h der Zusammensetzung:
3 Vol.-% Propen,
9,5 Vol.-% Sauerstoff und
Rest Stickstoff zugeführt.

30

Ein Multimetalloxidkatalysator der Bruttozusammensetzung

$\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_3\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}\text{O}_x$ wurde jeweils in der angegebenen Form in das Reaktionsrohr eingebracht. Die Reaktionstemperaturen sowie die Selektivität der Reaktion zu Acrolein und Acrylsäure bzw. zu CO_2 sind jeweils der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

5

Beispiel 1 (Vergleich):

Der Katalysator wurde als Vollkatalysator in Ringform, mit den Maßen: Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser = 5 x 3 x 2 mm in das Reaktionsrohr eingefüllt.

10

Mit dieser konventionellen Reaktionsführung ist der Anteil der Totalverbrennung ausgedrückt durch die Selektivität der Reaktion von CO_x (4,8 % bzw. 6,5 %) verhältnismäßig hoch.

15

Beispiel 2:

Ein calcinierter Katalysator der oben angegebenen Bruttozusammensetzung wurde aufgemahlen, anschließend wurden 100 g dieses Pulvers mit 100 g Glycerin innig vermischt und die resultierende Suspension durch Tauchung auf die Innenseite eines Reaktionsrohrs mit den oben angegebenen Abmessungen bei Raumtemperatur aufgebracht. Das Rohr wurde anschließend bei 300°C zwei Stunden lang getempert. Der Beschichtungsvorgang wurde anschließend wiederholt und nach 2-facher Beschichtung eine Multimetalloxid-Katalysatorschicht (35 g Aktivmasse) erhalten.

20

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Katalysators als Beschichtung der Innenwand des Reaktionsrohr wird die Selektivität der Reaktion bezüglich der Acrolein und Acrylsäure deutlich verbessert. Selbst bei erhöhter Reaktionstemperatur (400°C) gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1 wird eine höhere Selektivität zur Acrolein und Acrylsäure (95,6 %) gegenüber einer Selektivität von nur 93,2 % bei niedrigerer Reaktionstemperatur, von 360°C, erreicht.

25

30

Beispiel 3:

In ein gemäß Beispiel 2 beschichtetes Rohr wurde eine Edelstahlspirale der Wandbreite 1,5 cm und Wandstärke 2 mm zur intensiven Gasverwirbelung eingebaut und untersucht.

Die durch den Einbau der Edelstahlspirale verbesserte Gasdurchmischung führt zu einer verbesserten Selektivität der Reaktion zu Acrolein und Acrylsäure.

Beispiel 4:

Die Spirale aus Beispiel 3 wurde analog zur Beschichtung in Beispiel 2 mit einem Katalysatorpulver/Clyceringemisch durch Tauchung beschichtet (10 g Aktivmasse auf der Spiralwendel) und getestet.

Durch Beschichtung der Edelstahlspirale mit dem Multimetalloxid-Katalysator wird die Selektivität nochmals deutlich verbessert.

Beispiel 5:

In ein Rohr, das analog zu Beispiel 2 beschichtet wurde (35 g Aktivmasse auf der Rohrrinnenseite) wurden 100 g konventioneller Vollkatalysator entsprechend Beispiel 1 in den Reaktorausgang eingebaut. Die Schütthöhe betrug 30 cm.

Durch den kombinierten Einsatz des Katalysators als Beschichtung und zugleich als Vollkatalysator wird eine deutliche Verbesserung der Selektivität gegenüber dem konventionellen Einsatz des Katalysators, als Vollkatalysator, erreicht.

Die mit den erfindungsgemäß beschichteten Reaktionsrohren erreichte Selektivitätsverbesserung führt zu einer deutlichen Verbesserung der Wirtschaftlichkeit großtechnischer Verfahren.

Beispiel	Katalysator	Reaktions- temperatur [°C]	Selektivität zu Acrolein und Acryl-säure [%]	Selektivität zu CO _x [%]
1	310 g Katalysator Ringe (5*3*2) konventionell	325	95,0	4,8
1	310 g Katalysator Ringe (5*3*2) konventionell	360	93,2	6,5
2	35 g Katalysator auf Rohrinnenseite beschichtet	360	97,4	2,4
2	35 g Katalysator auf Innenrohrseite beschichtet	400	95,6	4,2
3	35 g Katalysator auf Innenrohrseite beschichtet	360	97,1	2,2
3	35 g Katalysator auf Innenrohrseite beschichtet	400	96,0	3,5
4	35 g Katalysator auf Innenrohrseite besch. und Spiralwendel (10 g Katalysator beschichtet)	360	97,8	2,0

Beispiel	Katalysator	Reaktions- temperatur [°C]	Selektivität zu Acrolein und Acryl-säure [%]	Selektivität zu CO _x [%]
4	35 g Katalysator auf Innenrohr- seite besch. und Spiral- wendel (10 g Katalysator beschichtet)	400	97,9	1,5

5

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

- 5 1. Metallisches Reaktionsrohr mit katalytischer Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine Multimetalloxidmasse mit Molybdän und Bismut enthält, die unmittelbar auf das Reaktionsrohr aufgebracht ist.
- 10 2. Reaktionsrohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Multimetalloxidmasse Molybdän, berechnet als MoO_3 , in einem Anteil von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, enthält.
- 15 3. Reaktionsrohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung auf die Rohrrinnenwand aufgebracht ist.
- 20 4. Reaktionsrohr nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung eine Schichtdicke von 10 bis 1000 μm , vorzugsweise 20 bis 500 μm , besonders bevorzugt 50 bis 350 μm , aufweist.
- 25 5. Rohrbündelreaktor mit Reaktionsrohren nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 30 6. Rohrbündelreaktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in die Reaktionsrohre, bevorzugt in ihrer Gesamtheit, eine Schüttung aus Multimetalloxidvoll- oder -schalenkatalysatoren eingebracht ist, insbesondere mit einer Füllhöhe von 5 bis 90 %, vorzugsweise 10 bis 70 %, speziell 20 bis 50 % der Reaktorrohrlänge.
- 30 7. Rohrbündelreaktor nach einem der Ansprüche 5 oder 6, mit einem nachgeschalteten zweiten Reaktor, insbesondere Rohrbündelreaktor, mit einer Schüttung aus Multimetalloxidvoll- oder -schalenkatalysatoren.

8. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Reaktionsrohren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder von Rohrbündelreaktoren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, das die folgenden Schritte umfaßt:
- 5 (1) Herstellung von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Multimetalloxidkatalysator und/oder -katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente,
- (2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern und/oder pH-regelnden Mitteln in die Lösungen, Emulsionen
10 und/oder Dispersionen,
- (3) Aufbringen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen auf das Reaktionsrohr oder die Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors, bevorzugt deren Innenseite, vorzugsweise durch Sprühen oder Tauchen, und
- 15 (4) Aufheizen des beschichteten Reaktionsrohrs, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C, bevorzugt auf 200 bis 400°C, zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calzinieren der Multimetalloxidkatalysatoren und/oder -katalysatorvorläufer.
- 20
9. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrolein und/oder (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C₁-C₆-Alkanen, C₂-C₆-Alkenen, C₁-C₆-Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon unter Verwendung eines Reaktionsrohrs nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines
25 Rohrbündelreaktors nach einem der Ansprüche 5 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/EP 99/00901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J23/31 B01J37/02 B01J19/24 B01J8/06 C07C51/25
C07C57/04 C07C45/35 C07C47/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92 13637 A (VEG GASINSTITUUT NV ;TNO (NL)) 20 August 1992 see page 3, line 4 - line 19 see page 4, line 16 - line 21 see page 7, line 1 - line 8 see page 7, line 21 - line 29	1,2,8,9
Y	US 3 679 603 A (ISCHERIKOVA GALINA ANTONOVA ET AL) 25 July 1972 see abstract see column 2, line 56 - line 58; examples 1-3 ----- -/--	1,2,8,9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 1999

Date of mailing of the international search report

09/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	I Application No
PCT/EP 99/00901	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 18 871 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 26 October 1972 cited in the application see page 1, line 11 - line 22 see page 2, line 20 - line 29 see page 3, line 20 - line 36 <div style="text-align: center;">---</div>	1-8
A	EP 0 040 666 A (ROEHM GMBH) 2 December 1981 see page 13, line 17 - page 15, line 8 <div style="text-align: center;">---</div>	1-9
A	DE 44 31 949 A (BASF AG) 16 March 1995 cited in the application see page 4, line 5 - line 28; claims 1-16 <div style="text-align: center;">---</div>	1-9
A	EP 0 351 167 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 17 January 1990 see claims 1-10 <div style="text-align: center;">-----</div>	7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/EP 99/00901

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9213637	A	20-08-1992	NL 9100210 A	01-09-1992
			AT 141188 T	15-08-1996
			AU 657121 B	02-03-1995
			AU 1414492 A	07-09-1992
			CA 2101946 A	07-08-1992
			DE 69212815 D	19-09-1996
			DE 69212815 T	03-04-1997
			DK 571508 T	13-01-1997
			EP 0571508 A	01-12-1993
			ES 2096752 T	16-03-1997
			GR 3021619 T	28-02-1997
			JP 6511420 T	22-12-1994
			US 5472927 A	05-12-1995
US 3679603	A	25-07-1972	FR 2076378 A	15-10-1971
			NL 7000995 A	27-07-1971
			BE 745796 A	11-08-1970
			DE 2000423 A	15-07-1971
			GB 1275713 A	24-05-1971
DE 2118871	A	26-10-1972	BE 781997 A	12-10-1972
			FR 2133849 A	01-12-1972
			GB 1383584 A	12-02-1974
			US 3868393 A	25-02-1975
EP 0040666	A	02-12-1981	DE 3019731 A	03-12-1981
			DE 3048455 A	22-07-1982
			CA 1174831 A	25-09-1984
			JP 57018631 A	30-01-1982
DE 4431949	A	16-03-1995	CA 2157632 A	09-03-1996
			CN 1138570 A	25-12-1996
			CZ 9502294 A	13-03-1996
			DE 59501356 D	05-03-1998
			EP 0700893 A	13-03-1996
			ES 2112591 T	01-04-1998
			JP 8092154 A	09-04-1996
			US 5739391 A	14-04-1998
EP 0351167	A	17-01-1990	JP 2022242 A	25-01-1990
			JP 2096438 C	02-10-1996
			JP 8013778 B	14-02-1996
			DE 68909528 D	04-11-1993
			DE 68909528 T	21-04-1994
			KR 9501681 B	28-02-1995
			US 4954650 A	04-09-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/00901

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J23/31 B01J37/02 B01J19/24 B01J8/06 C07C51/25
C07C57/04 C07C45/35 C07C47/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 92 13637 A (VEG GASINSTITUUT NV ;TNO (NL)) 20. August 1992 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 19 siehe Seite 4, Zeile 16 - Zeile 21 siehe Seite 7, Zeile 1 - Zeile 8 siehe Seite 7, Zeile 21 - Zeile 29 ---	1,2,8,9
Y	US 3 679 603 A (ISCHERIKOVA GALINA ANTONOVA ET AL) 25. Juli 1972 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 56 - Zeile 58; Beispiele 1-3 --- -/--	1,2,8,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 18 871 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 26. Oktober 1972 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 11 - Zeile 22 siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 29 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 36 ----	1-8
A	EP 0 040 666 A (ROEHM GMBH) 2. Dezember 1981 siehe Seite 13, Zeile 17 - Seite 15, Zeile 8 ----	1-9
A	DE 44 31 949 A (BASF AG) 16. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 5 - Zeile 28; Ansprüche 1-16 ----	1-9
A	EP 0 351 167 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ;NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)) 17. Januar 1990 siehe Ansprüche 1-10 -----	7,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 99/00901

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9213637 A	20-08-1992	NL 9100210 A	01-09-1992
		AT 141188 T	15-08-1996
		AU 657121 B	02-03-1995
		AU 1414492 A	07-09-1992
		CA 2101946 A	07-08-1992
		DE 69212815 D	19-09-1996
		DE 69212815 T	03-04-1997
		DK 571508 T	13-01-1997
		EP 0571508 A	01-12-1993
		ES 2096752 T	16-03-1997
		GR 3021619 T	28-02-1997
		JP 6511420 T	22-12-1994
		US 5472927 A	05-12-1995
US 3679603 A	25-07-1972	FR 2076378 A	15-10-1971
		NL 7000995 A	27-07-1971
		BE 745796 A	11-08-1970
		DE 2000423 A	15-07-1971
		GB 1275713 A	24-05-1971
DE 2118871 A	26-10-1972	BE 781997 A	12-10-1972
		FR 2133849 A	01-12-1972
		GB 1383584 A	12-02-1974
		US 3868393 A	25-02-1975
EP 0040666 A	02-12-1981	DE 3019731 A	03-12-1981
		DE 3048455 A	22-07-1982
		CA 1174831 A	25-09-1984
		JP 57018631 A	30-01-1982
DE 4431949 A	16-03-1995	CA 2157632 A	09-03-1996
		CN 1138570 A	25-12-1996
		CZ 9502294 A	13-03-1996
		DE 59501356 D	05-03-1998
		EP 0700893 A	13-03-1996
		ES 2112591 T	01-04-1998
		JP 8092154 A	09-04-1996
		US 5739391 A	14-04-1998
EP 0351167 A	17-01-1990	JP 2022242 A	25-01-1990
		JP 2096438 C	02-10-1996
		JP 8013778 B	14-02-1996
		DE 68909528 D	04-11-1993
		DE 68909528 T	21-04-1994
		KR 9501681 B	28-02-1995
		US 4954650 A	04-09-1990